



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 19 711 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 19 711.6
㉔ Anmeldetag: 20. 4. 2000
㉕ Offenlegungstag: 25. 10. 2001

⑤① Int. Cl.7:
B 01 D 69/00
B 01 D 61/00
B 01 D 71/00
C 01 B 3/56
C 01 B 3/00
B 01 J 20/00

DE 100 19 711 A 1

⑦① Anmelder:
Noack, Andreas, Dr., 63322 Rödermark, DE

⑦④ Vertreter:
Maiwald GmbH Patentanwälte, 80335 München

⑦② Erfinder:
gleich Anmelder

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Trennung von Fluidgemischen mittels membranisierter Thermosorptionskörper
⑤⑦ Es wird eine Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen beschrieben, umfassend einen porösen Körper, der an mindestens einer Oberfläche in direktem Kontakt mit einer Trennschicht steht, Einrichtungen zum Einbringen von Desorptionsenergie in den porösen Körper sowie Einrichtungen zur Abführung durch die Trennschicht permeierter Stoffe, wobei die Trennschicht aus Polymeren, Kohlefasern, metallischen Materialien und/oder oxidischen und nicht-oxidischen keramischen Stoffen besteht.

DE 100 19 711 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen an mit Membranen ausgestatteten Thermosorptionskörpern.

[0002] Flüssige, gasförmige und dampfförmige Fluidgemische können an Membranen aufgetrennt werden. Flüssige Stoffgemische werden an Membranen mittels Pertraktion getrennt, wobei eine Komponente des Flüssigkeitsgemisches von der Membran zurückgehalten wird, während eine zweite Komponente des Gemisches durch die Membran hindurchtritt. Hierbei wird das Permeat auf der Rückseite der Membran von einer flüssigen Phase aufgenommen und abgeführt.

[0003] Bei der sogenannten Pervaporation wird ein flüssiges Fluidgemisch mit einer Membran in Kontakt gebracht, wobei wiederum ein Stoff des Gemisches zurückgehalten wird, während ein zweiter Stoff durch die Membran permeiert und auf deren Rückseite im Vakuum verdampft wird.

[0004] Die Trennung von Dämpfen oder Gasen an Membranen erfolgt mittels Dampf oder Gaspermeation, wobei wiederum ein Stoff der Mischung durch die Membran permeiert und auf der Rückseite der Membran abgeführt wird.

[0005] In allen genannten Fällen sind Konzentrationsgradienten des permeationsfähigen bzw. permeierenden Stoffes durch die Membran die Triebkraft für die Permeation.

[0006] Für die Auftrennung von gasförmigen Fluidmischungen mittels poröser Membranen sind insbesondere vier Trennmechanismen bekannt:

1. Trennung aufgrund unterschiedlicher Molekülmasse der Komponenten bei Knudsen-Diffusion durch die Poren der Membran.
2. Trennung aufgrund eines Molekularsiebeffektes, wobei die kleineren Moleküle einer Gasmischung durch maßgeschneiderte Poren hindurchtreten können, während größere Moleküle zurückgehalten werden.
3. Trennung aufgrund von partieller Kondensation einzelner Komponenten der Gasmischung in den Poren und nachfolgender Abführung der kondensierten Gas-komponenten durch die Pore.
4. Trennung aufgrund selektiver Adsorption einzelner Komponenten aus der Gasmischung an der Porenoberfläche und anschließende Oberflächendiffusion der adsorbierten Moleküle durch die Pore.

[0007] Insbesondere hinsichtlich der Selektivität der Trennung unterscheiden sich die oben genannten Mechanismen deutlich. Während die Selektivität von Mechanismus 1 im allgemeinen generell sehr niedrig ist, hängt die Selektivität von Mechanismus 2 von der exakten Einstellung der Porengröße in der Membran ab, was erhebliche Anforderungen an die Herstellung derartiger Molekularsiebmembranen stellt. Limitierender Faktor bei diesem Mechanismus ist vor allem der Kondensationspartialdruck der abzutrennenden Komponente, der wiederum von der Temperatur des Systems abhängt, weshalb möglichst kleine Poren im Subnanobereich vorliegen müssen, so daß hier nur unter eingeschränkten äußeren Bedingungen die Trennoperation betrieben werden kann. Ferner ist hier eine sehr homogene Porenverteilung notwendig, die in diesem Porengrößenbereich nicht einfach zu erzeugen ist.

[0008] Der 4. Mechanismus ist bezüglich der äußeren Trennbedingungen am flexibelsten, stellt jedoch hohe Ansprüche an die Zusammensetzung der Membran, da deren Adsorptionsfähigkeit im wesentlichen die Selektivität bestimmt.

[0009] Übliche zweischichtig aufgebaute Membransy-

steme des Standes der Technik bestehen aus einer aktiven Trennschicht und einer porösen Stützschiicht. Diese Membranen sind entweder als Kompositmembran oder als asymmetrische Membran ausgestaltet.

[0010] Bei der Kompositmembran wird eine dünne, aktive Trennschicht auf eine poröse Trägerschicht aufgebracht, wobei die poröse Trägerschicht wiederum aus einer oder mehreren porösen Schichten bestehen können. Asymmetrische Membranen sind in der Regel poröse Polymersysteme, die nachträglich so modifiziert werden, daß sich an einer Seite der Membran eine dünne homogene aktive Trennschicht bildet.

[0011] Allen bekannten Membrantrennverfahren ist gemeinsam, daß die verwendeten Membranen zur Optimierung des Stoffübergangs sehr dünn sein müssen, d. h. daß ihre Ausdehnung in Transportrichtung klein gegenüber der Ausdehnung senkrecht zur Transportrichtung sein muß. Zur Erhöhung der mechanischen Stabilität werden diese Membranen deshalb in der Regel auf eine ebenfalls möglichst dünne Stützschiicht aufgebracht. Die Stützschiicht bekannter Membransysteme ist in der Regel ebenfalls sehr dünn, um den permeierenden Substanzen keinen Transportwiderstand entgegenzusetzen. Dies hat erhebliche Einschränkungen bei den konstruktiven Möglichkeiten für Membrantrennvorrichtungen zur Folge.

[0012] Der erforderliche Konzentrationsgradient, der die Triebkraft für den Stoffübergang der permeierenden Komponente bildet, wird bei den im Stand der Technik bekannten Membrantrennverfahren dadurch erzeugt, daß auf der Rückseite der Membrantrennschicht Unterdruck bzw. Vakuum herrscht und/oder auf der Beaufschlagungsseite der Membran ein Überdruck angewandt wird. Die Verfahrenstemperatur bei derartigen druckbetriebenen Membransystemen ist in der Regel so niedrig wie möglich, da niedrige Temperaturen sich im allgemeinen positiv auf die Selektivität der Trennung auswirken.

[0013] Adsorptionsmembranen weisen zusätzlich den besonderen Nachteil auf, daß sie gegenüber besonders stark adsorbierenden Komponenten des Fluidgemisches empfindlich sind, welche die Adsorptionsplätze an den Poren belegen und nachhaltig blockieren. Diese stark adsorbierenden Komponenten, beispielsweise der meist unvermeidbar vorhandene Wasserdampf, lassen sich bei normalen technisch anwendbaren Unterdrücken nur sehr schwer entfernen, weshalb der Wirkungsgrad derartiger Membransysteme in Betrieb relativ schnell abnimmt. Zur Vermeidung dieses Problems müssen aufzutrennende Gasgemische aufwendig vorgetrocknet oder vorgereinigt werden.

[0014] Gegenüber den im Stand der Technik bekannten Membrantrennverfahren zur Auftrennung von Fluidgemischen besteht daher ein Bedarf nach einfach aufgebauten, selektiven Membransystemen, deren Membranen von blockierenden Stoffen auf einfache Weise befreit werden können. Ferner besteht ein Bedarf nach einer Membrantrennvorrichtung, die mit geringen Drücken arbeitet und die ohne konstruktive Limitierungen in nahezu beliebiger Form universell einsetzbar ist.

[0015] Membranen, die nach dem Trennmechanismus der Porenkondensation und des Oberflächenflusses funktionieren, verstopfen zudem relativ leicht, da hier jeweils auch sehr große Moleküle durch die Membran gelangen können, die im Desorptionsschritt sich nicht mehr vom Sorbens lösen. Diese Membranen neigen dazu, von ihrer Desorptionsseite her "vollzulaufen", was schließlich zur Verstopfung der Membran führt.

[0016] Vor diesem Hintergrund liegt die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, eine Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen zur Verfügung zu stellen, die stark ad-

sorbierte Moleküle effizient von der Membran abzuführen vermag und in technisch einfacher Weise eine kostengünstige Abtrennung einzelner Komponenten aus Fluidgemischen ermöglicht. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, eine Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen zur Verfügung zu stellen, welche für verschiedenste Trennaufgaben optimal verwendet werden kann.

[0017] Die Lösung der oben genannten Aufgaben ergibt sich aus den Merkmalen des unabhängigen Anspruchs. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den abhängigen Unteransprüchen definiert.

[0018] Gelöst werden die genannten Aufgaben erfindungsgemäß durch eine Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen, umfassend einen porösen Körper, der an mindestens einer seiner äußeren Oberflächen in direktem Kontakt mit einer Trennschicht steht, Einrichtungen zum Einbringen von Energie in den porösen Körper, sowie Einrichtungen zur Abführung von Permeat, wobei die Trennschicht aus Polymeren, Kohlefasern, metallischen Materialien und/oder oxidischen und nicht-oxidischen keramischen Materialien besteht.

[0019] Ein wesentliches Element der vorliegenden Erfindung ist der sogenannte Thermosorptionskörper. Hierbei handelt es sich um einen porösen Körper, der vorzugsweise aus einem adsorbierenden Material aufgebaut ist. Der Thermosorptionskörper ist erfindungsgemäß an mindestens einer seiner äußeren Oberflächen mit einer Membrantrennschicht ausgestattet, die selektiv eine oder mehrere Komponenten aus einem Fluidgemisch von der Außenseite der Membrantrennschicht in den Thermosorptionskörper hindurchtreten läßt. Das durch die Membran durchtretende Permeat wird im Porensystem des Thermosorptionskörpers adsorbiert, chemisorbiert und/oder absorbiert. Den Thermosorptionskörper wird man vorzugsweise so dimensionieren, daß größere Mengen an Permeat in dessen Porensystem aufgenommen werden können.

[0020] Der Thermosorptionskörper unterstützt das Abfließen aller Permeate vom eigentlichen Bottleneck der Membran durch einen nachgelagerten Oberflächenfluß bzw. Kapillarfluß. Er stellt eine große Austauschoberfläche zur Verfügung, um eine energetisch günstige Desorption zu ermöglichen und zu verhindern, daß die Permeate hinter der Membran kondensieren und damit ihren Dampfdruck absenken. Ferner stellt er einen Träger für die Membran dar, der bevorzugt eine maximale äußere Oberfläche im Verhältnis zum Volumen realisiert.

[0021] Der Thermosorptionskörper erfüllt weiterhin die Aufgabe, die Permeatströme der oberflächlich stark zerklüfteten Membran in seinem Porensystem zusammenzuführen und zu bündeln, um mit einer minimalen Anzahl an Abströmkanälen und damit einem Minimum an Dichtflächen auszukommen.

[0022] Die erfindungsgemäße Vorrichtung muß durch Einbringen von Energie in den Thermosorptionskörper zur Desorption sorbierter Spezies von der Abströmseite befähigt werden. Dies geschieht am einfachsten durch zumindest temporäre Erhitzung.

[0023] Durch die Erwärmung des Thermosorptionskörpers wird für die ad- bzw. absorbierten Permeatkomponenten im Porensystem des Körpers eine ausreichend hohe Energiemenge zur Verfügung gestellt, daß diese Komponenten aus dem Porensystem desorbiert werden können. Durch kontinuierliche oder diskontinuierliche Abführung der thermisch desorbierten Permeate aus dem Inneren bzw. von einer nicht mit einer Trennschicht ausgestatteten Oberfläche des Thermosorptionskörpers wird eine erfindungsgemäß arbeitende Trennvorrichtung für Fluidgemische erhalten.

[0024] Die erfindungsgemäße Vorrichtung läßt sich prinzipiell auffassen als eine Kombination üblicher Membrantrennverfahren mit Adsorptionsfiltern. Während kontinuierlich arbeitende herkömmliche Membrantrennverfahren durch Unterdruck auf der Permeatseite die selektiv hindurchtretenden Permeate abführen, und so eine Stofftrennung in Permeat und Retentat erfolgt, filtern Adsorptionsfilter aus einem Fluidstrom einzelne Komponenten heraus, die in dem Porensystem des Filters sorptiv festgehalten werden.

[0025] Herkömmliche Adsorptionsfilter sind bei vollständiger Belegung der Adsorptionsplätze erschöpft und müssen dann diskontinuierlich durch Desorption regeneriert werden. Diese Regeneration erfolgt in der Regel durch Einblasen von heißem Wasserdampf und anschließender Trocknung des Adsorptionsmaterials, Vakuumdesorption etc.

[0026] Die vorliegende Erfindung verbindet in vorteilhafter Weise die kontinuierliche Trennung von Fluidgemischen an Membranen mit der bei herkömmlichen Adsorptionsfiltern möglichen einfachen thermischen, aber diskontinuierlichen Desorption. Auf diese Art und Weise wird ein kontinuierlich arbeitendes Stofftrennverfahren erhalten, welches ohne die Desorption von Permeaten bei hohem Unterdruck auskommt und deren Nachteile vermeidet.

[0027] Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen ist vorzugsweise so aufgebaut, daß ein Thermosorptionskörper beliebiger äußerer Form vorzugsweise einseitig mit einer Trennschicht ausgestattet wird, die direkt auf der Oberfläche des porösen Thermosorptionskörpers aufgebracht ist oder zumindest in direktem Kontakt, welcher einen Stoffübergang zwischen Membran und Thermosorptionskörper ermöglicht, mit ihm steht. Die Vorrichtung ist ferner so aufgebaut, daß die vom Thermosorptionskörper abgewandte, äußere Seite der Membrantrennschicht mit einem aufzutrennenden Fluidgemisch in Kontakt gebracht werden kann, wobei nicht permeierende Stoffe aus dem Fluidgemisch als Retentat von der Außenseite der Membran wieder abgeführt werden können.

[0028] Der Thermosorptionskörper synergisiert besonders gut mit Membranen, die nach dem Trennmechanismus der Porenkondensation und des Oberflächenflusses funktionieren, da hier jeweils auch sehr große Moleküle durch die Membran gelangen können, die im Desorptionsschritt sich nicht mehr vom Sorbens lösen. Diese Membranen neigen dazu, von ihrer Desorptionsseite her "vollzulaufen", was schließlich zur Verstopfung der Membran führt. Ein wesentliches Merkmal ist dabei die Tendenz, daß die schwer desorbierbaren Spezies sich an der Abströmseite anreichern, weshalb es besonders nützlich ist, diese Abströmseite des Thermosorptionskörpers zumindest temporär zu erhitzen.

[0029] Der erfindungsgemäß verwendbare Thermosorptionskörper besteht in einer bevorzugten Ausführungsform aus einem Material, das eine ausreichende elektrische Leitfähigkeit aufweist, um die Durchleitung von elektrischem Strom durch den Thermosorptionskörper zu ermöglichen. In besonders bevorzugten Ausführungsformen besteht der Thermosorptionskörper aus einem Material, das einen entsprechend geeigneten ohmschen Widerstand aufweist, so daß bei Durchleitung eines elektrischen Stroms durch den Thermosorptionskörper dieser gemäß ohmscher Widerstandsheizung eine zumindest teilweise, regionale und/oder vollständige Erwärmung erfährt.

[0030] Der Thermosorptionskörper gemäß dieser bevorzugten Ausführungsform ist mit geeigneten Einrichtungen zum Durchleiten von elektrischem Strom ausgestattet, beispielsweise durch direkte Verbindung mit auf gegenüberliegenden Seiten des Körpers angebrachten positiven und negativen Elektroden, die mit einer Stromquelle verbunden sind. Ferner sind auf der nichtmembranisierten permeatseiti-

gen Oberfläche des Thermosorptionskörpers Einrichtungen zur Abführung durch die Trennschicht permeierter Stoffe vorgesehen. Diese Abführung des Permeats kann durch Abpumpen bei geringem Unterdruck, Überleiten eines Permeat- oder Inertgasstromes oder gleichwertige Methoden erfolgen.

[0031] Jedoch kann der Thermosorptionskörper natürlich auch aus nichtleitendem Material hergestellt werden, wenn die Erwärmung mit alternativen Heizmethoden wie beispielsweise Infrarot- oder Mikrowellenstrahlung durchgeführt wird.

[0032] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt einen Thermosorptionskörper, der auf nahezu der gesamten äußeren Oberfläche mit einer Membrantrennschicht versehen ist, und das Permeat über Bohrungen im Inneren des Thermosorptionskörpers abgeführt wird. Zur Vergrößerung der Membranfläche kann die membranisierte äußere Oberfläche des Thermosorptionskörpers vorzugsweise lamellenartig gestaltet sein.

[0033] Der Thermosorptionskörper besteht aus einem Material, welches sowohl porös ist und über adsorbierende Eigenschaften verfügt.

[0034] Die Porengrößen erfindungsgemäß geeigneter Thermosorptionskörper liegt bei 3 bis 7 Å im Durchschnitt.

[0035] Erfindungsgemäß geeignete Thermosorptionskörper weisen eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g auf, bevorzugt von mindestens 100 m²/g und besonders bevorzugt von mindestens 500 m²/g. Typischerweise liegt die BET-Oberfläche erfindungsgemäßer Thermosorptionskörper zwischen etwa 750 und 2000 m²/g.

[0036] Geeignete Materialien für erfindungsgemäße Thermosorptionskörper umfassen beispielsweise Aktivkohle, gesinterte Aktivkohle, amorphes, pyrolytisches Kohlenstoff, Keramiken wie beispielsweise gegebenenfalls dotierte Silizium- und Aluminiumoxide, Zeolithe (Typ A, Y, ZSM5), metalldotierte Zeolithe, leitfähige Polymere wie zum Beispiel Polydiacetylene, Polycarbazole, Kohlenstoff-dotierte Silikonelastomere, Luvocom®-Kunststoffe, metalldotierte Polycarbonate, poröses Glas (Quarz, Vycor®), etc. Besonders bevorzugt sind Thermosorptionskörper auf Kohlenstoffbasis, insbesondere solche aus gesinteter Aktivkohle.

[0037] Derartige Thermosorptionskörper auf Aktivkohlebasis lassen sich relativ einfach in beliebiger Form nach bekannten Verfahren zur Formkörperherstellung aus sinterbaren Materialien herstellen.

[0038] Erfindungsgemäße Thermosorptionskörper sind mit nahezu beliebigen äußeren Formen verwendbar, beispielsweise in Form von Platten oder Rohren. Besonders bevorzugt wird die Verwendung von durch Extrusion hergestellten Formkörpern, insbesondere solche mit Lamellenstruktur. Deren Herstellung ist seit langem im Stand der Technik bekannt (siehe hierzu für Kohlenstoffkörper z. B. Fuel 1981, Vol. 60, S. 817ff, DE 21 19 829, DE 36 18 426). Üblicherweise erfolgt die Herstellung von Aktivkohle-Formteilen danach durch Verpressen von Kohle/Binder-Gemischen, anschließendes Sintern und Dampfaktivierung.

[0039] In besonders bevorzugten Ausführungsformen wird als Thermosorptionskörpermaterial gesinterte Aktivkohle mit einer Dichte von 0,2–1,8 kg/l, vorzugsweise 0,4–1,0 kg/l, und einer BET-Oberfläche von größer als 100 m²/g, vorzugsweise größer als 500 m²/g, mehr bevorzugt größer als 800 m²/g, besonders bevorzugt größer als 1000 m²/g und insbesondere bevorzugt von größer als 1200 m²/g. Derartige gesinterte Aktivkohlematerialien ermöglichen eine hohe Oberflächenmobilität adsorbierter Komponenten. Weiterhin ist derartige Aktivkohlematerial konstruktiv besonders geeignet für die Anbringung von Bohrungen für Abströmkanäle.

[0040] Erfindungsgemäße Thermosorptionskörper sind an mindestens einer äußeren Oberfläche mit einer geeigneten Trennschicht versehen. Geeignete Trennschichten umfassen Polymermembranen, beispielsweise aus PTFE, Polyacrylnitril-Copolymermembranen, Cellulose und Cellulosederivate, wie z. B. Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Cellulosenitrat, Viskose, Polyetherimid, Polyoktylmethylsilan, Polyvinylidenchlorid, Polyamide, Polyharnstoff, Polyfuran, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, sowie Copolymerisate unterschiedlicher Polymere.

[0041] Ferner können geeignete Trennschichten auf erfindungsgemäßen Thermosorptionskörpern keramische Membran umfassen, beispielsweise aus Glas, Siliziumdioxid, Silikaten, Aluminiumoxid, Perowskit, Bornitrid, Aluminosilikaten, Zeolithen, Titanoxiden, Zirkonoxiden, Borsilikaten, Kombinationen der vorgenannten und dergleichen.

[0042] Auch die Verwendung von Metallmembranen auf der Basis von Übergangsmetallen wie Pd, Pt, Cu, Ag und dergleichen ist erfindungsgemäß praktikabel.

[0043] Auch die Verwendung von Kohlefasermembranen, ein- und mehrwandige Kohlenstoff-Nanotubes, Kohlenstoffmolekularsieb, insbesondere auch CVD-abgeschiedene Aktivkohle als Trennschicht ist möglich und in besonderen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugt.

[0044] Kohlefasermembranen können beispielsweise entsprechend dem Verfahren von Soffer et al. (US 5,925,591) auf einfache Weise durch Pyrolyse von Cellulosehohlfasern hergestellt werden. Hierzu wird eine Cellulosefaserschicht auf dem porösen Thermosorptionskörper aufgebracht und gegebenenfalls nach einem Trocknungsschritt bis zur Pyrolyse erhitzt, wobei zeitweise während der Katalyse Lewis-Säuren oder flüchtige Salze zugesetzt werden, die als Karbonisierungskatalysatoren wirken.

[0045] In bestimmten Ausführungsformen kann es erfindungsgemäß vorgesehen sein, Kohlenstoff- und Aktivkohlemembranen mit Metallmembranen, Polymermembranen und/oder oxidischen Keramikmembranen zu kombinieren.

[0046] Ein Beispiel für die Kombination von Aktivkohle mit Metallmembranen ist die Umsetzung von Methanol mit Wasserdampf, wobei die erfindungsgemäße Vorrichtung einen Palladiumbeschichteten Thermosorptionskörper aus Aktivkohle verwendet, und das gebildete H₂ durch die Pd/Kohlenstoff-Membran durchtritt.

[0047] Bei zu geringer Permeabilität der resultierenden Membran kann das Porensystem auch nachträglich noch erweitert werden, indem man die Membran kurzzeitig mit einem Oxidationsmittel, z. B. HNO₃, benetzt, und anschließend thermisch nachbehandelt.

[0048] Die Porengrößen erfindungsgemäß verwendbarer Membranen variieren in breiten Bereichen. So ist es erfindungsgemäß möglich, den Thermosorptionskörper mit einer Kohlenstoff-Molekularsiebmembran auszustatten, die bestimmte Komponenten des Fluidgemisches aufgrund deren unterschiedlichen Mobilitäten abtrennt. Die Porengrößen derartiger Kohlenstoff-Molekularsiebmembranen sind entsprechend groß, beispielsweise für die Trennung von Gasen in der Regel bis zu 7 Å im Durchmesser. Für Trennungen nach dem Mechanismus der partiellen Kondensation einzelner Komponenten können die Poren entsprechender erfindungsgemäßer Membranen im genannten Bereich der Mikroporosität liegen, d. h. mit Durchmessern von < 20 Å. Bevorzugt sind Membranen mit durchschnittlichen Porengrößen von 3 bis 20 Å, insbesondere bevorzugt von 3 bis 7 Å.

[0049] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Trennung von Fluidgemischen mittels der Thermosorptionskörpervorrichtung erfolgt derart, daß auf der Außenseite der Trenn-

schicht das zu trennende Fluidgemisch aufgebracht wird, und einzelne Komponenten des Fluidgemisches durch die Trennschicht in den porösen Thermosorptionskörper hindurchtreten. Dort werden die Permeate im Porensystem adsorbiert und/oder absorbiert und mittels Diffusion und/oder ähnlicher Transportprozesse im Porensystem des Thermosorptionskörpers verteilt.

[0050] Beispielsweise durch Durchleiten von elektrischem Strom durch den Thermosorptionskörper wird dieser im Sinne einer elektrischen Widerstandsheizung erwärmt. Durch die Erwärmung wird den adsorbierten Komponenten genügend Energie zur Verfügung gestellt, daß diese in den freien Gasraum auf der der Membranseite abgewandten Oberfläche desorbieren. Dort werden die Permeate auf geeignete Weise abgeführt, so daß sich ein permanenter Konzentrationsgradient bezüglich des Permeats vom Fluidgemisch durch die Membran und den Thermosorptionskörper hindurch in den freien Gasraum ergibt.

[0051] Die Erwärmung mittels geeigneter Vorrichtungen zum Einbringen von Energie kann auch durch elektrische Heizleiter, Infrarotstrahler, Induktionsheizung, Mikrowellenheizung, UV-Strahler, Halogenstab-Heizung, und/oder Durchleiten heißer Fluidströme durch dem Thermosorptionskörper erfolgen.

[0052] Auch die Einbringung chemischer Energie in den Thermosorptionskörper in Form von Reaktionswärme ist in bestimmten Ausführungsformen der Erfindung verwirklicht. So kann die Reaktionswärme der katalytischen Oxidation von organischen Permeaten an in den Thermosorptionskörper eingebrachten Katalysatoren für die Desorption der Produkte genutzt werden. Geeignete Katalysatoren sind z. B. Pd, Ag, Cu, Pt und Ni, gegebenenfalls auf porösen keramischen Trägern innerhalb oder außerhalb des Thermosorptionskörpers.

[0053] In bevorzugten Ausführungsformen befinden sich innerhalb des Thermosorptionskörpers Bohrungen oder Hohlräume, durch welche die desorbierenden Permeate abgeführt werden können. Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß es in erfindungsgemäßen Thermosorptionskörpern an den Desorptionsflächen bzw. Stellen zur Akkumulation schwer desorbierbarer Permeate kommt, die aufgrund ihrer isolierenden Eigenschaften an den Desorptionsflächen lokal den Widerstand des Sorptionskörpermaterials erniedrigen, was zu einem deutlichen Temperaturanstieg im Desorptionsbereich führt.

[0054] Dieser sich automatisch einstellende Effekt wirkt sich in erfindungsgemäßen Vorrichtungen dahingehend positiv aus, daß mit einem definierten Energieeintrag eine anisotrope Temperaturverteilung im Thermosorptionskörper erzeugt werden kann, die dazu führt, daß in Trennschichtnähe die Temperatur niedriger ist als an den Desorptionsstellen. Dadurch wird eine höhere Mobilität des Permeats, und damit eine leichtere Desorbierbarkeit des Permeats exakt dort erreicht, wo dies notwendig ist, wohingegen im unmittelbaren Membranbereich die Temperatur relativ niedrig gehalten werden kann, was die Selektivität der Trennung an der Membran zusätzlich erhöht. Dieser Vorgang ist etwa vergleichbar mit einem Dochteffekt bei einer brennenden Kerze, wo die Verbrennung des Paraffindampf-Luftgemisches dazu führt, daß über den Docht permanent flüssiges Paraffin in den Flammenbereich nachgesaugt wird, wo es trotz des Energieaufwandes für die Verdampfung verdampft und verbrennt.

[0055] Ferner wirkt das Porensystem des Thermosorptionskörpers mit seiner großen inneren Oberfläche der Tendenz von kondensierbaren Substanzen entgegen, bei schlechtem Wärmeübergang im Trägerkörper infolge der mit dem abfallenden Druck verbundenen Temperaturabsen-

kung zu kondensieren, was insbesondere bei der Dampfpermeation vorteilhaft ist.

[0056] Zur Charakterisierung erfindungsgemäßer Vorrichtungen mit sorptivem Körper und Trennmembran bezüglich ihrer Sorptionseigenschaften dienen Meßwerte der Beladung des Systems mit üblichen Testadsorbentien wie beispielsweise Tetrachlorkohlenstoff, Benzol oder Iod.

[0057] Erfindungsgemäße Vorrichtungen erreichen je nach Materialkombination Tetrachlorkohlenstoffbeladungen zwischen 20 und 90 Gew.-%, Benzolbeladungen bei Auftragung von 3,2 g/m² von mindestens 10 Gew.-%, sowie Iodzahlen von mindestens 75 mg/g.

[0058] Die zum Zwecke der Desorption benötigte Temperatur in erfindungsgemäßen Thermosorptionskörpern liegt je nach Art der Trennaufgabe, der konkreten Vorrichtung und der zu desorbierenden Komponenten, bei Gastrennungen, Pervaporation und Dampfpermeation zwischen 20 und 300°C, bevorzugt zwischen 50 und 150°C. In Einzelfällen kann auch auf höhere Temperaturen aufgeheizt werden, bis zu 500°C oder mehr, insbesondere bei keramischen Thermosorptionskörpern. Bei Trennungen in kondensierter Phase sind im allgemeinen Temperaturen im Bereich von 20 und 150°C bevorzugt. Der Fachmann wird die geeignete Temperatur für das jeweilige Trennverfahren mittels erfindungsgemäßer Vorrichtungen durch einfache Versuche ermitteln und festlegen. Bei der Trennung von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen an Perowskitmembranen können auch Betriebstemperaturen bis zu 800°C und mehr verwendet werden.

[0059] In besonderen Fällen kann es nützlich sein, kontinuierlich oder diskontinuierlich verlaufende Temperaturanstiege zu verwenden, um eine optimale Trennung zu erzielen. Derartige Temperaturprogramme lassen sich mit erfindungsgemäßen Vorrichtungen besonders einfach anwenden. Durch Regelung der an den Thermosorptionskörper angelegten Stromstärke und/oder Spannung, gegebenenfalls in Verbindung mit einer automatischen Steuerung unter Verwendung einer oder mehrerer Temperaturmeßfühler im Desorptionsbereich des Thermosorptionskörpers lassen sich definierte Desorptionsenergiemengen problemlos und mit hoher Exaktheit bereitstellen.

[0060] Die erfindungsgemäße Vorrichtung wie auch das erfindungsgemäße Verfahren können an verschiedenste Trennaufgaben angepaßt werden. Mit der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist sowohl die Trennung von Gasgemischen in einzelne Komponenten, wie beispielsweise die Sauerstoffgewinnung aus Luft, Wasserstoffabtrennung aus Prozeßgasen und dergleichen auf einfache und kostensparende Weise möglich, ohne auf die Anwendung starken Unterdrucks oder Druckwechselmethoden angewiesen zu sein.

[0061] Bei der Trennung von Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen an erfindungsgemäßen Verfahren kann Sauerstoff je nach Art der verwendeten Membran auf bis zu 80 Gew.-%, bei Hochtemperatur-Perowskitmembranen sogar auf bis zu 99 Gew.-% angereichert werden, wobei Sauerstoff permeiert.

[0062] Auch die Abtrennung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Kohlenwasserstoffgemischen, sowie CO₂ aus Erdgas, sind typische Anwendungen erfindungsgemäßer Vorrichtungen, wobei Kohlenwasserstoffe bzw. CO₂ als Permeat angereichert werden.

[0063] Auch kann die erfindungsgemäße Vorrichtung durch Wahl geeigneter Materialien für den Thermosorptionskörper und die Membran zur Trennung von Flüssigkeitsgemischen in pertraktiven Verfahren oder bei Pervaporationsprozessen verwendet werden, wie auch bei Dampfpermeation, Ultra- und Mikrofiltration, Entfeuchtung und/oder Entkeimung von Luft und Gasen, Zu- oder Abluftfiltration, Na-

nofiltration etc.

[0064] Der besondere Vorteil erfindungsgemäßer Vorrichtungen bei Filtrationsanwendungen ist, daß hier Partikelfiltration mit molekularer Adsorption kombiniert wird. Die ermöglicht Filtrationsprozesse selbst bei sehr hohem Druck (100 bar). Die Innenheizung des Filters ermöglicht dabei sowohl die Sterilisation, als auch die in situ Regeneration des Adsorbens.

[0065] Auch kann bei sehr geringem Filtrationsbedarf das Permeat diskontinuierlich abgesaugt werden bzw. die Regeneration auch diskontinuierlich erfolgen. Der Thermosorptionskörper fungiert hier auch als Zwischenspeicher bzw. Reservoir für sorbierte Stoffe.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Trennung von Fluidgemischen, umfassend einen porösen Körper, der an mindestens einer seiner äußeren Flächen in direktem Kontakt mit einer Trennschicht steht, Einrichtungen zum Einbringen von Desorptionsenergie in den porösen Körper, sowie Einrichtungen zur Abführung durch die Trennschicht permeierter Stoffe, wobei die Trennschicht aus Polymeren, Kohlefasern, metallischen Materialien und/oder oxidischen und nicht-oxidischen keramischen Materialien besteht.
2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß poröse Körper aus Aktivkohle, gesinterter Aktivkohle, amorphem pyrolytischem Kohlenstoff, elektrisch leitfähiger Keramiken, dotierten und nicht-dotierten Silizium- und Aluminiumoxiden, Zeolithen, metallocdotierten Zeolithen, leitfähigen Polymeren, Polydiacetylen, Polycarbazol, Kohlenstoff-dotiertem Silikonelastomer, Luvocom®-Kunststoff, metallocdotierten Polycarbonaten, porösem Glas, porösem Titanoxid, Zirkonoxid und dergleichen besteht.
3. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der poröse Körper eine BET-Oberfläche von mindestens 50 m²/g, bevorzugt von mindestens 100 m²/g, besonders bevorzugt von mindestens 500 m²/g und insbesondere bevorzugt zwischen 750 und 2000 m²/g aufweist.
4. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine Polymermembran umfaßt, die aus der Gruppe bestehend aus PTFE, Polyacrylnitril-Copolymer, Cellulose, Celluloseacetat, Cellulosebutyrat, Cellulosenitrat, Viskose, Polyetherimid, Polyoxitylmethylsilan, Polyvinylidenchlorid, Polyamid, Polyhamstoff, Polyfuran, Polycarbonat, Polyethylen, Polypropylen, und/oder Copolymerisate davon ausgewählt ist.
5. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht aus Kohlefasern, ein- oder mehrwandigen Kohlenstoff-Nanotubes, Kohlenstoffmolekularsieb, und insbesondere aus CVD-abgeschiedener Aktivkohle besteht.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß mittlere Porendurchmesser der Trennschicht zwischen etwa 3 und 7 Å liegt.
7. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht Metallmembranen aus Übergangsmetallen wie Pd, Pt, Cu, und/oder Ag und dergleichen umfaßt.
8. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht eine keramische Membran umfaßt, die aus einem Material ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Glas, Siliziumdioxid, Silikate, Aluminiumoxid, Aluminosili-

kate, Zeolithe, Titanoxide, Zirkonoxide, Bornitrid, Borsilikate, Kombinationen der vorgenannten und dergleichen ausgewählt ist.

9. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht Kohlenstoff oder Aktivkohle in Kombination mit Polymermembranen, Metallmembranen oder oxidischen Keramiken umfaßt.

10. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennschicht Kohlenstoff oder Aktivkohle umfaßt, die mit Übergangsmetallkomplexen imprägniert ist, die selektiv Sauerstoff oder Stickstoff oder Kohlenmonoxid oder Wasserstoff aufnehmen und permeieren können.

11. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Desorptionsenergie in Form von thermischer, elektrischer und/oder Strahlungsenergie in den porösen Körper eingebracht wird.

12. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtungen zum Einbringen von Energie elektrische Heizleiter, Elektroden zur Stromzufuhr in elektrisch leitfähige poröse Körper, Infrarotstrahler, Induktionsheizung, Mikrowellenheizung, UV-Strahler, und/oder Einrichtungen zum Durchleiten heißer Fluidströme umfassen.

13. Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Vorrichtungen zum Einbringen von Energie desorptionsseitig angeordnete Katalysatoren, welche die Oxidation von permeierenden organischen Substanzen ermöglichen, umfassen.

14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren Pd, Cu, Ag, Pt oder Ni, gegebenenfalls auf porösen keramischen Trägern, umfassen.

15. Verwendung der Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, für die Dampfpermeation, Pervaporation, Ultra- und/oder Mikrofiltration, Nanofiltration, Entfeuchtung und/oder Entkeimung von Luft und Gasen, Zu- oder Abluftfiltration und dergleichen.

16. Verwendung der Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, als Membranreaktor, insbesondere für die Umsetzung von Methanol mit Wasserdampf, wobei das gebildete H₂ durch die Membran durchtritt.

17. Verwendung der Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, für die Abtrennung von Sauerstoff aus Sauerstoff-Stickstoff-Gemischen, wobei der Sauerstoff im Permeat angereichert wird.

18. Verwendung der Vorrichtung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, für die Abtrennung von Wasserstoff aus wasserstoffhaltigen Kohlenwasserstoff-Gemischen, wobei der Wasserstoff als Permeat erhalten wird.

19. Verfahren zur Trennung von Fluidgemischen, dadurch gekennzeichnet, daß das Fluidgemisch mit einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 14 in Kontakt gebracht wird und das Permeat diskontinuierlich aus dem porösen Körper abgeführt wird.